



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 10241461

(43)Date of publication of application: 11.09.1998

(51)Int.CI.

H01B 1/20
C09J 9/02
C09J161/00
C09J161/28
C09J163/00
C09J171/10
C09J175/02
C09J175/04

(21)Application number: 09043939

(71)Applicant:

ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing: 27.02.1997

(72)Inventor:

SEO ATSUSHI
TANABE TSUNEAKI

(54) CONDUCTIVE ADHESIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance adhesion ability and working ability at the same time and increase conductivity by using a thermoplastic resin, a thermosetting resin, and a conductive filler, limiting the amount of the conductive filler to a specified range, and limiting the amount of the thermoplastic resin in the total resin of the thermoplastic resin and the thermosetting resin to a specified range.

SOLUTION: A thermoplastic resin, a thermosetting resin, and a conductive filler are used, as the thermoplastic resin, a resin having hydrogen bonding ability in the structure is used, and the thermosetting resin is selected from the group comprising epoxy resin, phenol resin, polyimide, polyurethane, melamine resin, and urea resin. As the conductive filler, conductive metal such as silver and gold is used. The amount of the conductive filler is limited to 70–95wt.%, and the amount of the thermoplastic resin in the total resin of the thermoplastic resin and the thermosetting resin is limited to 3–97wt.%. The conductivity and adhesion ability are satisfied at the same time, and by heating at a temperature of glass transition temperature or higher or treating with a solvent, an adhesive is easily made reusable.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-241461

(43)公開日 平成10年(1998)9月11日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 B 1/20

H 0 1 B 1/20

D

C 0 9 J 9/02

C 0 9 J 9/02

161/00

161/00

161/28

161/28

163/00

163/00

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-43939

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(22)出願日 平成9年(1997)2月27日

(72)発明者 濑尾 篤

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

(72)発明者 田辺 恒彰

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

(54)【発明の名称】 導電性接着剤

(57)【要約】

【課題】 ICやLSIその他の半導体素子、および各種電気電子部品の組立あるいは基板への接着に用いる、接合強度、導電性に優れる、リワーク性を有する導電性接着剤を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、導電性フィラーからなる導電性接着剤であって、導電性フィラーの量が70～95重量%、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を合わせた樹脂中の熱可塑性樹脂の割合が3～97重量%である導電性接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、導電性フィラーからなる導電性接着剤であって、導電性フィラーの量が70～95重量%、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を合わせた樹脂中の熱可塑性樹脂の割合が3～97重量%であることを特徴とする導電性接着剤。

【請求項2】 熱可塑性樹脂が水素結合性を有する樹脂であり、熱硬化性樹脂がエボキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラミン樹脂、ウレア樹脂からなるグループから選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の導電性接着剤。

【請求項3】 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂が相溶するものであることを特徴とする請求項2記載の導電性接着剤。

【請求項4】 熱可塑性樹脂がフェノキシ樹脂であり、熱硬化性樹脂がエボキシ樹脂であることを特徴とする請求項3記載の導電性接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術的分野】 本発明は、ICやLSIその他の半導体素子、および各種電気電子部品の組立あるいは基板への接着に用いるための導電性接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ICやLSIその他の半導体素子、および各種電気電子部品の組立あるいは基板への接着には、優れた導電性や高い信頼性の点からSn-Pb共晶はんだが広く使用されてきた。ところで、近年機器の軽薄短小化に伴い、LSI等の半導体素子は小型化、高機能化が進み、それに伴い接続端子の幅および間隔を狭めた微細ピッチの多数接続端子が用いられるようになってきた。このように微細ピッチの多数接続端子化が進むと、はんだは、はんだ付け時にブリッジ現象を起こす危険性を有することから微細ピッチへの対応には限界があった。それに加えて、はんだはリフロー温度が高い為に接合できる部材に制約があり、さらに鉛を含有しているという点で環境保護の観点からの問題も有していた。

【0003】 そこで、はんだに代わる接続材料としての導電性接着剤が種々検討されてきた。特に最近の導電性接着剤においては微細な回路の導電性や接着性だけでなく、接着剤としての使用時におけるリワーク性も要求されている。このような導電性接着剤としては、リワーク性を有し、且つ、適用される商品によっても異なるが、体積抵抗が $5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下であり、接着強度が5kgf以上のものが要求されている。リワーク性とは、一旦接着した回路を導電性の不十分なところが生じた場合に、その部分の部材を公知の手段を用いて剥がし、不都合な箇所を改善して、正確にもう一度接着し直すことが可能な性質をいい、複雑な回路基板の接続を行う時には必要とされる性質である。

【0004】 一方、導電性接着剤として、従来、エボキシ樹脂-銀系やフェノール樹脂-銀系の熱硬化性樹脂のみをバインダーとして用いた導電性接着剤も広く使われてきているが、このような熱硬化性樹脂のみをバインダーとして用いた導電性接着剤は、接着力が強いものの、接着した部材が不良であった場合に部材を剥がす(リワーク)ことができないことから、最近の導電性接着剤に対する要求を満足せず、該接着剤を使用するうえで問題を有していた。

【0005】 これに対して熱可塑性樹脂のみをバインダーとして用いた導電性接着剤もあるが、加熱あるいは溶剤によって容易にリワークできるという利点はあるものの、熱硬化性樹脂をベースにした接着剤よりも、通常、接着強度が弱いという問題があった。また、エボキシ樹脂にはんだ粒子を混合することでリワーク可能にしていく例があるが(特開昭59-100176号公報)、リワークに高温が必要であるという問題があった。熱可塑性樹脂バインダーと低融点のスズをコーティングした導電性フィラーを用いて接着強度とリワーク性を両立している例もあるが(特開平8-227613号公報)導電性の長期耐久性の面から充分なものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の導電接着剤では相反する性質であった接着性とリワーク性を兼ね備え、しかも導電性の高い導電性接着剤を提供することにある。

【0007】

【発明を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂をある割合で混合したバインダーを用いることにより、驚くべきことにリワーク可能であり、十分に実用に耐える接合強度と導電性を持つものが得られることを見いだし本発明に至った。すなわち、本発明は以下の通りである。

1. 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、導電性フィラーからなる導電性接着剤であって、導電性フィラーの量が70～95重量%、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を合わせた樹脂中の熱可塑性樹脂の割合が3～97重量%であることを特徴とする導電性接着剤。
2. 熱可塑性樹脂が水素結合性を有する樹脂であり、熱硬化性樹脂がエボキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラミン樹脂、ウレア樹脂からなるグループから選択されることを特徴とする上記1の導電性接着剤。
3. 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂が相溶するものであることを特徴とする上記2の導電性接着剤。
4. 熱可塑性樹脂がフェノキシ樹脂であり、熱硬化性樹脂がエボキシ樹脂であることを特徴とする上記3の導電性接着剤。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で

用いられる熱硬化性樹脂としては、エボキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラミン樹脂、ウレア樹脂が挙げられる。エボキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エボキシ樹脂、ビスフェノールF型エボキシ樹脂、(クレゾール)ノボラック型エボキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール型、レゾルシン型、テトラヒドロキシフェノルエタン型、ポリアルコールボリグリコール型、グリセリントリエーテル型、ポリオレフィン型、エボキシ化大豆油、シクロペニタジエンジオキシド、ビニルシクロヘキセンジオキシドなどが挙げられ、なかでもビスフェノールA型エボキシ樹脂、ビスフェノールF型エボキシ樹脂、(クレゾール)ノボラック型エボキシ樹脂が好ましい。

【0009】また1分子中に1個以上のグリシジル基を有する液状エボキシ化合物を用いることもできる。このような化合物の例としては、フェノキシアルキルモノグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ネオペンチルグルコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、N,Nジグリシジルアニリン、N,Nジグリシジルトルイジン、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルおよび液状の各種ポリシロキサンジグリシジルエーテルなどが例示される。特にネオペンチルグルコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルが好ましい。

【0010】本発明に用いるエボキシ硬化剤としては一般的なエボキシ硬化剤を用いることができる。例えば、脂肪族ポリアミン系としてトリエチレンテトラミン、m-キシレンジアミンなどがあり、芳香族アミン系としてはm-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルファンなどがあり、第三級アミン系としてはベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノールなどがあり、酸無水物系としては無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などがあり、三フッ化ホウ素アミンコンプレックス系としてはBF₃-ビペリジンコンプレックスなどがある。あるいはビスフェノールAなどのビスフェノール化合物でも良い。またジシアンジアミド、2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリス(メチルアミノ)シランなども用いることができる。樹脂系硬化剤としてはリノレン酸二量体とエチレンジアミンなどから作ったポリアミド樹脂、両端にメルカブト基を有するポリスルフィド樹脂、ノボラック系フェノール樹脂などがある。これらは単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0011】硬化剤の添加量は硬化剤の種類により異なる。例えば酸無水物系などのように化学量論的にグリシ

ジル基と反応する場合は、エボキシ当量から最適添加量が決められる。また触媒的に反応する場合は、3~30重量%が一般的である。これらの硬化剤の室温での反応性が高い場合は使用直前に開始剤を含む液を接着剤に混合したり、硬化剤を100μm程度のゼラチンなどのカプセルに封入したマイクロカプセルにするなどができる。

【0012】本発明に用いられる熱可塑性樹脂としてどのような熱可塑性樹脂でも使用可能であるが、その構造の中に水素結合性を有するものが好ましい。水素結合性を有する官能基としては水酸基、アミド基、ウレア基、イミド基、エステル基、エーテル基、チオエーテル基、スルホン基、ケトン基などが挙げられる。この様な熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、熱可塑性ボリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリアミド、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリビニルエーテル、ポリサルホン、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル、メタクリル樹脂、アイオノマー樹脂などが挙げられる。水素結合性を有する熱可塑性樹脂が特に優れている理由は明らかではないが金属との間で水素結合をすることで濡れが良くなるためと考えられる。

【0013】また、本発明で用いられる熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度が300℃以下であることが好ましい。ガラス転移温度が300℃を超えると、接着剤としての使用時および熱リワーク時に300℃以上の高温にする必要があることから、接着する部材の劣化等の問題があり好ましくない。このような熱可塑性樹脂の中ではフェノキシ樹脂、熱可塑性ボリウレタン、ポリビニルブチラールがより好ましく、特にフェノキシ樹脂が好ましい。

【0014】本発明においては熱硬化性樹脂に熱可塑性樹脂を混合することで熱硬化性樹脂の架橋構造により充分な強度を発現し、また熱可塑性樹脂のガラス転移点以上に加熱したり、硬化物の強度を弱くする溶剤を使用する事によりリワークが可能になる。本発明において、熱可塑性樹脂は、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂を合わせた全樹脂に対して3~97重量%混合する必要がある。熱可塑性樹脂の割合が3重量%よりも少ないとリワークすることができず、熱可塑性樹脂の割合が97重量%を超えると充分な接着強度が発現しない。

【0015】また充分な強度を発現するためには熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂が相溶するような組み合わせを選定し、相溶するような混合割合で使用することが好ましい。なお、本発明において相溶とは両方の樹脂を单独あるいは溶剤に溶解した状態で混合した後に、溶剤を使用した場合は乾燥して溶剤を留去した状態で白濁しないことをいう。このような樹脂の組合せとして、例えば、エボキシ樹脂とフェノキシ樹脂を挙げることができる。

【0016】本発明の導電性接着剤は溶剤を使用することあるいは熱可塑性樹脂のガラス転移点以上に加熱することでリワークが可能であるが、良好にリワークする為には接着する部材の劣化温度以下で熱可塑性樹脂のガラス転移点の50℃以上に加熱することが好ましく、80℃以上加熱することがより好ましい。なお、本発明においてリワークとは、接着物を熱可塑性樹脂のガラス転移温度以上、接着する部材の劣化温度以下の範囲で加熱すること、あるいは溶剤を使用することで剪断強度が3kgf以下になり、ピンセットで引張る等のわずかな力を加えることで被接着物が部材から脱離することをいう。

【0017】ここでリワークに用いられる溶剤としては接着剤硬化物の接着強度を弱めるものであれば特に制限されるものではないが、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルビロリドン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、メチルカルビトル、カルビトル、カルビトルアセテート、酢酸ブチルセロソルブ、酢酸エチルセロソルブ、酢酸メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等の溶媒を単独あるいは複数の混合系を適定量混合して用いるのが好ましい。

【0018】本発明で用いられる導電性フィラーとしては銀、金、銅、ニッケルなどの導電性金属、アルミナ、ガラスなどの無機絶縁体やポリエチレンやポリスチレンなどの有機高分子などの表面を導電性物質でコートしたもの、カーボン、グラファイトなどが挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。導電性フィラーとして特開平8-221440号公報に示されるような傾斜組成金属構造のものを用いることも可能である。

【0019】また、特開平7-179832号公報に示されるような低融点金属をコーティングした導電性フィラーを用いることも可能である。これらの導電性フィラーの形状については球状あるいはリン片状、樹脂状のものが単独あるいは2種以上の混合系で用いられる。粗粉と細粉を混合することもできる。なお球状粉末の粒径は10μm以下であることが好ましい。

【0020】また、球状粉末とリン片状粉末の混合系を用いることで、リン片状粉末が通電経路を形成し、球状粉末が樹脂層のマトリックスを強固にする為に導電性と強度のバランスを取ることができる。さらに、高融点金属粉末と低融点金属粉末を混合して用いることも可能である。導電性フィラーと樹脂の配合比率は導電性粉末：結合剤=70：30～95：5（重量比）であることが好ましい。導電性フィラーが70重量%未満では充分な導電性が得られず、また95重量%を超えると作業性や半導体チップとのなじみ性が悪くなる。

【0021】本発明における導電性接着剤には添加物として硬化促進剤、難燃剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、沈降防止剤、カップリング剤、モノエボキシ化合

物、顔料、消泡剤、腐食防止剤、粘着性付与剤など各種の添加剤をもちいることができる。粘着性付与剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリカーボネート、ポリビニルエーテル、セルロース系樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン、ロジン、ポリテルペン樹脂、石油樹脂など工業上入手可能な樹脂等を用いることができる。

【0022】導電性接着剤として用いるためには、使用時の粘度が重要なファクターとなる。粘度を調製するためにモノエボキシ化合物や例えはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルビロリドン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、メチルカルビトル、カルビトル、カルビトルアセテート、酢酸ブチルセロソルブ、酢酸エチルセロソルブ、酢酸メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等の溶媒を単独あるいは複数の混合系を適定量混合することも可能である。得られる溶液もしくはペースト状物の粘度が5000～40000cp、より好ましくは20000～70000cpであることが作業性の面から好ましい。

【0023】本発明に用いる導電性接着剤組成物は上記の各種成分をボールミル、ロールミル、ブラネタリーミキサー等の各種混練機を用いて常法により、例えは10～60分間混練する事により得られる。混練した導電性接着剤は、スクリーン印刷、ディスペンサー塗布等の方法により、絶縁基体やリードフレームに塗布する。本発明の導電性接着剤の加熱硬化条件は、樹脂が充分硬化するとともに、熱による劣化が問題にならない範囲であれば特に制限はない。一般的な温度範囲としては、150℃～220℃であるが、固体の硬化剤を溶融する目的あるいはボイドの生成を防ぐ目的でこれより低い温度で予備加熱を行っても良い。

【0024】

【発明の実施の形態】以下の実施例と比較例によって本発明を具体的に説明する。実施例及び比較例において評価は下記のように行った。

剪断強度：銅板上に導電性接着剤を膜厚70～100μmを保って、幅2mm、長さ2mmに塗布し、銅チップ（2mm×2mm×1mm）を5つせて所定温度で硬化させ、作成した硬化物にブッシュブルゲージの先端を押し込みチップ脱落時の強度を読み取ることで測定した。

リワーク性：上記作成した硬化物をオーブンで180℃×10分加熱した直後に銅チップをピンセットで引張り、脱落するかどうかで評価した。

体積固有抵抗値：導電性接着剤をFR4基板上に膜厚50～100μmを保って、幅1cm、長さ7cmに塗布し所定温度で硬化させ作成した導体の1cmの抵抗値

(R) をデジタルマルチメーターを用いて測定し、次式に数値を代入することで算出した。

$$\text{体積固有抵抗値} = R \times t \times 10^{-4} \Omega \text{cm} \quad R : \text{抵抗値}$$

$t : \text{膜厚 } \mu\text{m}$

なお、各実施例を行うにあたって、各実施例の樹脂の配合割合で互いに相溶することを目視で確認した。

【0025】

【実施例1】フェノキシ樹脂（PAPHEN（株）製PKHC）のDMF 30重量%溶液 16.7重量部とビスフェノールA型エボキシ樹脂（旭チバ（株）製、AER 2664）95重量部、および平均粒径 2.9 μmの球状銀粉（大同特殊鋼（株）製）450重量部とりん片球状銅粉（大同特殊鋼（株）製）450重量部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカブセル型エボキシ硬化剤（旭化成工業（株）製 ノバキュアHX 3613）を36重量部加え、金属へらで5分間混練した。この導電性接着剤を80°C×30分間、180°C×1時間硬化させて上記方法で評価したところ、本硬化物はリワーク可能であった。剪断強度は21.5 kgf、体積固有抵抗は $2.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であった。導電性と強度を兼備し、しかもリワーク性のある導電性接着剤である。

【0026】

【実施例2】フェノキシ樹脂（PAPHEN（株）製PKHC）のDMF 30重量%溶液 266.7重量部とビスフェノールA型エボキシ樹脂（旭チバ（株）製、AER 250）20重量部、および平均粒径 2.9 μmの球状銀粉（大同特殊鋼（株）製）873重量部とりん片球状銅粉（大同特殊鋼（株）製）27重量部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカブセル型エボキシ硬化剤（旭化成工業（株）製 ノバキュアHX 3741）を5重量部加え、金属へらで5分間混練した。実施例1と同様の加熱条件で硬化させ、同様の方法で評価したところ、本硬化物はリワーク可能であった。剪断強度は8.3 kgf、体積抵抗は $3.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であ

った。導電性と強度を兼備し、しかもリワーク性のある導電性接着剤である。

【0027】

【実施例3】フェノキシ樹脂（PAPHEN（株）製PKHC）のDMF 30重量%溶液 266.7重量部とビスフェノールA型エボキシ樹脂（旭チバ（株）製、AER 250）20重量部、および平均粒径 2.9 μmの球状銀粉（大同特殊鋼（株）製）896重量部とりん片球状銅粉（大同特殊鋼（株）製）4重量部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカブセル型エボキシ硬化剤であるノバキュアHX 3741（旭化成工業（株）製）を5部加え、金属へらで5分間混練した。実施例1と同様の加熱条件で硬化させ、同様の方法で評価したところ、本硬化物はリワーク可能であった。剪断強度は13.5 kgf、体積抵抗は $4.2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。導電性と接着性を兼備し、しかもリワーク性のある導電性接着剤である。

【0028】

【比較例1】市販のエボキシ系導電性接着剤（藤倉化成（株）製 ドータイトFA-705A）を180°C×45分間硬化させ、上記方法で評価したところ剪断強度は12.6 kgf、体積抵抗は $1.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であった。また本硬化物はリワークできなかった。

【0029】

【比較例2】市販の熱可塑性導電性接着剤（テクノアルファ（株）社製 STAYSTIK 171G）を180°C 30分間硬化させ、上記方法で評価したところ、リワークは可能であるが、剪断強度は1.1 kgfで不満足な値であり、体積抵抗は $4.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であった。

【0030】

【発明の効果】本発明の導電性接着剤は導電性と接着性を兼備し、しかもガラス転移温度以上に加熱もしくは溶剤で処理することで容易にリワークできることから、産業上大いに有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

C 09 J 171/10
175/02
175/04

識別記号

F I

C 09 J 171/10
175/02
175/04